

2014 年度 修士論文要旨

第一原理計算に基づく窒化物中の Ce^{3+} における

局所構造と吸収スペクトルの解析

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 小笠原研究室 田村 光

【序論】近年、環境問題やエネルギー問題の解決策として、LED (Light Emitting Diode) や有機 EL (Electro-Luminescence) への注目が集まっている。特に、LED は、寿命の長さ、高温での安定性、エネルギー効率の良さから研究、利用が進んでいる。LED の用途としては照明、ディスプレイのバックライトなど多岐にわたっている。演色性やコストなどの理由より、青色 LED と蛍光体を組みあわせる方法が主流となっている。

窒化物ホスト結晶に Ce^{3+} を添加した蛍光体は、添加した Ce^{3+} が近紫外から青色励起で発光するものが多いため青色 LED との相性が良いという特徴をもつ。しかし、酸化物、硫化物ホスト結晶に添加した Ce^{3+} の発光の詳細は多くの実験、解析がなされており、より多くのことが知られているが、窒化物についてはあまり詳細な解析がなされていない。そこで本研究は以下の目的で行った。

1. Ce^{3+} : CaAlSiN_3 のスペクトルと局所構造との関係の解析
2. Ce^{3+} 添加窒化物蛍光体のスペクトルにおける格子緩和効果の解析
3. Ce^{3+} 添加窒化物蛍光体の発光スペクトルと誘電率及び Ce^{3+} 有効電荷との関係の解析

【計算方法】各結晶構造データより、イオン半径、価数、電荷などの観点より置換されると考えられるサイトに Ce^{3+} を置換した。置換した Ce^{3+} と第一近接アニオンからなる 7~12 原子のモデルクラスターを作成した。結晶構造及びモデルクラスターの一例として図 1 に CaAlSiN_3 の結晶構造とモデルクラスターを示す。計算を行う際は、マードルングポテンシャルを考慮するために、クラスターの周囲に点電荷を配置した。 Ce^{3+} を添加したモデルクラスターは相対論 DV-X α 法を用いて計算をおこなった。計算の際、スレーターの遷移状態計算を用いて遷移エネルギーを算出し、振動強度をガウス関数でたたみこむことで理論吸収スペクトルを求めた。

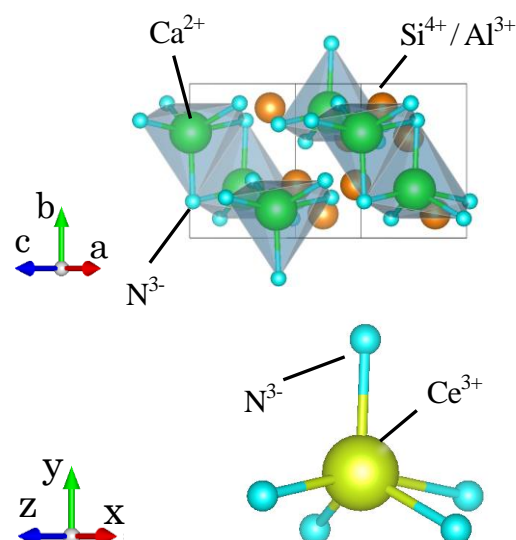


図 1 CaAlSiN_3 の結晶構造とモデルクラスター¹⁾

【結果と考察】結果の一例として、 Ce^{3+} 添加窒化物蛍光体の実験スペクトルと理論スペクトルとの比較の結果を示す。添加した Ce^{3+} の 5d 軌道は結晶場の影響を強く受け、遷移エネルギーの大きさは Ce^{3+} サイトの対称性、 Ce^{3+} と最近接アニオンとの結合距離、アニオンの配位数などが原因で変化する。そこで、結晶場や局所構造の影響による 4f-5d 遷移のスペクトルや 5d 軌道の分裂を詳細に解析するため、様々な窒化物ホスト結晶に Ce^{3+} を添加し、 Ce^{3+} の 4f-5d 遷移の計算を行った。図 2, 3 に実験励起スペクトルの第一ピークと理論吸収スペクトルの第一ピークとの相関図を示す。それぞれの相関係数(R)は、格子緩和を考慮していない結果では 0.48 となり、格子緩和を考慮した結果では 0.84 となった。このことより、実験スペクトルと理論スペクトルの第一ピークエネルギーの位置は格子緩和の影響を大きく受けるということがわかる。これらの結果より、実験データの無い窒化物ホスト結晶に Ce^{3+} を添加した蛍光体についても理論吸収スペクトルを計算で求めることで実験値の第一ピークのエネルギー位置を予測することが出来る。 $\text{Ce}^{3+}:\beta\text{-SiAlON}$ は実験データが少なく、実験励起スペクトルのデータもない。そこで、 $\text{Ce}^{3+}:\beta\text{-SiAlON}$ の理論吸収スペクトルを求めた。図 3 より、 $\text{Ce}^{3+}:\beta\text{-SiAlON}$ の理論計算による第一ピークの位置は 3.91 eV であることから、実験励起スペクトルの第一ピーク位置は、約 2.80 eV であると予測される。

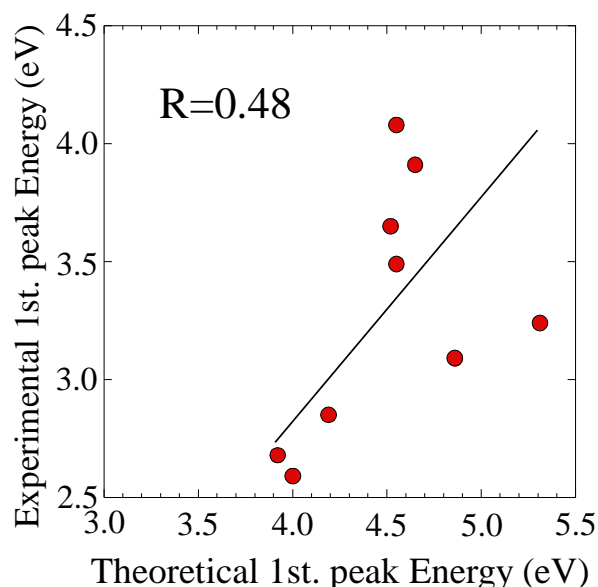


図 2 Ce^{3+} 添加窒化物蛍光体の実験スペクトルと理論スペクトルの第1ピークエネルギー位置の相関 (格子緩和未考慮)

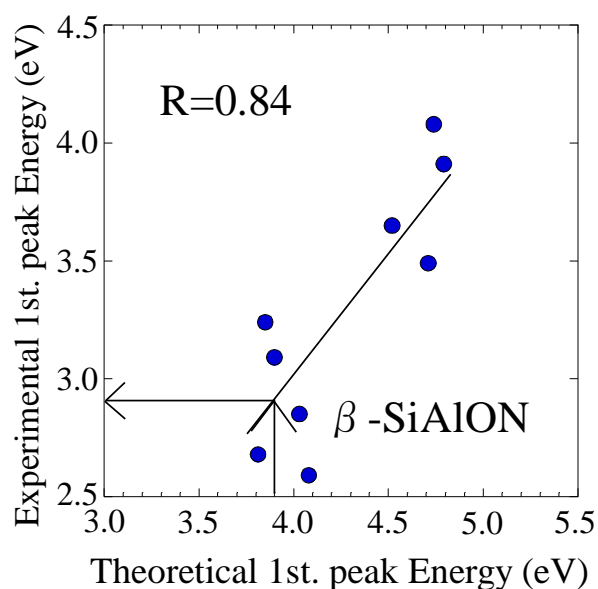


図 3 Ce^{3+} 添加窒化物蛍光体の実験スペクトルと理論スペクトルの第1ピークエネルギー位置の相関 (格子緩和考慮)